LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

CALCUL APPROCHÉ DE QUELQUES FRÉQUENCES PROPRES DE CARBURES ALIPHATIQUES RAMIFIÉS

Par M. MAURICE PARODI,

Laboratoire des Recherches physiques.

Sommaire. — L'auteur indique une méthode de calcul des fréquences propres de vibration de quelques carbures aliphatiques ramifiés; la méthode est analogue à celle utilisée pour la détermination des fréquences caractéristiques des chaînes normales; les résultats sont satisfaisants.

Nous allons indiquer une méthode de calcul approchée de certaines fréquences propres de vibration de l'isopentane, du méthyl-3-pentane, du méthyl-2.3-butane et du tétraméthyl-22.33-butane.

Tous les radicaux ayant des masses voisines, nous remplaçons ces derniers par des particules matérielles de même masse m et nous supposons identiques les constantes de liaison dont la valeur commune sera représentée par k; nous obtenons ainsi les modèles ci-après, les trois premiers étant plans, le quatrième spatial.

Nous désignons par l_i la variation de longueur de la liaison entre deux particules consécutives et nous considérons l'énergie potentielle du système comme provenant uniquement de la variation de longueur des liaisons, en négligeant ainsi la contribution d'ailleurs relativement faible due à la variation des angles de valence.

Comme nous l'avons fait pour d'autres problèmes [1], nous écrivons alors, pour chaque liaison l_i, le mouvement des masses qui la limitent en prenant un axe $x'x$ dirigé suivant la liaison elle-même. En désignant par x et x' les déplacements de ces masses extrêmes, comptés suivant cet axe, et en remarquant que $x' - x = l_i$, les équations du mouvement, écrites en fonction des variables l_i, s'obtiennent facilement. En supposant alors une solution harmonique de la forme $l_i = \lambda_i \cos \omega t$, on parvient, pour un modèle à n masses, à un système de $n - 1$ équations linéaires et homogènes en λ_i; en égalant à zéro le déterminant des coefficients des inconnues λ_i, on obtient l'équation aux pulsations propres.

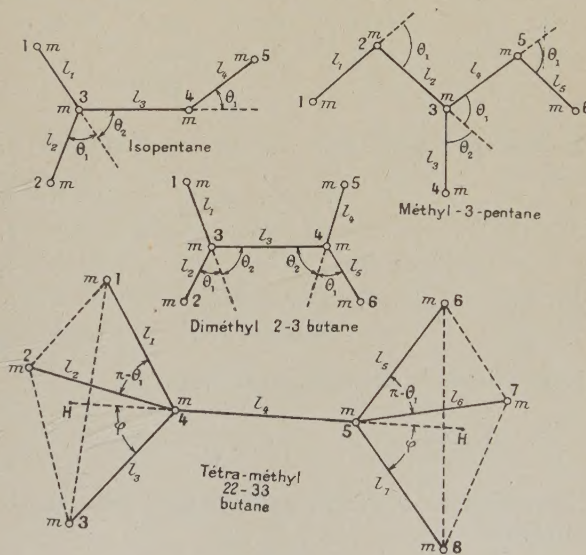


Fig. 1.

Pour résoudre cette équation, nous ferons un changement de variable $x = f(\omega)$, que nous préciserons dans chaque cas, et qui sera tel que les fréquences propres ν soient de la forme

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{2k}{m}}\, g(x) = \nu_0 g(x),$$

[1] *J. de Physique*, 1941, **2**, p. 58; *C. R. Acad. Sc.*, 29 décembre 1941, p. 1005.

ν_0 étant la fréquence propre de vibration de deux radicaux CH_2 mis en présence; sa valeur est 919 cm^{-1} (2).

1. **Isopentane**. — Le système d'équations linéaires et homogènes en λ_i s'écrit

$$\lambda_1(m\omega^2-2k)+k\lambda_2\cos\theta_1+k\lambda_3\cos\theta_2=0,$$
$$k\lambda_1\cos\theta_1+\lambda_2(m\omega^2-2k)+k\lambda_3\cos\theta_2=0,$$
$$k\lambda_1\cos\theta_2+k\lambda_2\cos\theta_2+\lambda_3(m\omega^2-2k)+k\lambda_4\cos\theta_1=0,$$
$$k\lambda_3\cos\theta_1+\lambda_4(m\omega^2-2k)=0.$$

Posons

$$\frac{m\omega^2-2k}{k}=x, \qquad \nu=\nu_0\sqrt{1+\frac{x}{2}},$$

la recherche des fréquences propres revient à résoudre l'équation en x

$$\begin{vmatrix} x & \cos\theta_1 & \cos\theta_2 & 0 \\ \cos\theta_1 & x & \cos\theta_2 & 0 \\ \cos\theta_2 & \cos\theta_2 & x & \cos\theta_1 \\ 0 & 0 & \cos\theta_1 & x \end{vmatrix}=0.$$

Or, $\theta_1=70°30'$, $\theta_2=54°45'$ (1); le tableau suivant donne les racines en x, les valeurs de ν correspondantes et les fréquences observées tant en effet Raman qu'en infrarouge (3) (fréquences en cm^{-1}).

x.	0,78.	0,3.	— 0,05.	— 1,04.
$\nu_{calc.}$	1125	985	910	640
$\nu_{I.R.}$	1137	994	904	–
$\nu_{R.}$	1136	–	906	–

2. **Méthyl-3-pentane**. — Le système en λ_i s'écrit

$$\lambda_1(2k-m\omega^2)-k\lambda_2\cos\theta_1=0,$$
$$-k\lambda_1\cos\theta_1+\lambda_2(2k-m\omega^2)-k\lambda_4\cos\theta_1-k\lambda_3\cos\theta_2=0,$$
$$-k\lambda_2\cos\theta_2+\lambda_3(2k-m\omega^2)-k\lambda_4\cos\theta_2=0,$$
$$-k\lambda_2\cos\theta_1-k\lambda_3\cos\theta_2+(2k-m\omega^2)\lambda_4-k\lambda_5\cos\theta_1=0,$$
$$-k\lambda_4\cos\theta_1+(2k-m\omega^2)\lambda_5=0.$$

Nous faisons le changement de variable

$$-\frac{2k-m\omega^2}{k\cos\theta_1}=x, \qquad \nu=\nu_0\sqrt{1+\frac{x}{2}\cos\theta_1}$$

et l'équation en x s'écrit, après avoir posé, pour la commodité,

$$\alpha=\frac{\cos\theta_2}{\cos\theta_1},$$

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & x & \alpha & 1 & 0 \\ 0 & \alpha & x & \alpha & 0 \\ 0 & 1 & \alpha & x & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix}=0.$$

θ_1 et θ_2 ont les mêmes valeurs que plus haut; le tableau suivant permet de comparer les résultats du calcul à ceux des expériences.

x.	2,47.	1,62.	0.	— 0,35.	— 2,85.
$\nu_{calc.}$	1090	1020	919	890	675
$\nu_{I.R.}$	–	–	–	880	–
$\nu_{R.}$	–	1014	913	880	–

3. **Diméthyl-2.3-butane**. — Le système en λ_i est

$$(m\omega^2-2k)\lambda_1+k\lambda_2\cos\theta_1+k\lambda_3\cos\theta_2=0,$$
$$k\lambda_1\cos\theta_1+(m\omega^2-2k)\lambda_2+k\lambda_3\cos\theta_2=0,$$
$$k\lambda_1\cos\theta_2+k\lambda_2\cos\theta_2+(m\omega^2-2k)\lambda_3$$
$$+k\lambda_4\cos\theta_2+k\lambda_5\cos\theta_2=0,$$
$$k\lambda_3\cos\theta_2+(m\omega^2-2k)\lambda_4+k\lambda_5\cos\theta_1=0,$$
$$k\lambda_3\cos\theta_2+k\lambda_4\cos\theta_1+(m\omega^2-2k)\lambda_5=0.$$

Posons

$$\frac{m\omega^2-2k}{k}=x, \qquad \nu=\nu_0\sqrt{1+\frac{x}{2}}.$$

L'équation en x s'écrit

$$\begin{vmatrix} x & \cos\theta_1 & \cos\theta_2 & 0 & 0 \\ \cos\theta_1 & x & \cos\theta_2 & 0 & 0 \\ \cos\theta_2 & \cos\theta_2 & x & \cos\theta_2 & \cos\theta_2 \\ 0 & 0 & \cos\theta_2 & x & \cos\theta_1 \\ 0 & 0 & \cos\theta_2 & \cos\theta_1 & x \end{vmatrix}=0,$$

où θ_1 et θ_2 ont les valeurs déjà signalées.

Le tableau suivant permet de comparer les résultats du calcul aux résultats expérimentaux.

x.	0,67.	0,33.	— 0,33.	— 1.
$\nu_{calc.}$	1055	980	847	650
$\nu_{I.R.}$	1044	990	866	–

4. **Tétraméthyl-22.33-butane**. — Avec le modèle spatial, nous devons prendre $\theta_1=70°30'$, $\varphi=70°$ (angle de l'axe ternaire avec les liaisons C—CH_3); le système en λ_i s'écrit

$$(m\omega^2-2k)\lambda_1+k\lambda_2\cos\theta_1+k\lambda_3\cos\theta_1+k\lambda_4\cos\varphi=0,$$
$$k\lambda_1\cos\theta_1+(m\omega^2-2k)\lambda_2+k\lambda_3\cos\theta_1+k\lambda_4\cos\varphi=0,$$
$$k\lambda_1\cos\theta_1+k\lambda_2\cos\theta_1+(m\omega^2-2k)\lambda_3+k\lambda_4\cos\varphi=0,$$
$$k\lambda_1\cos\varphi+k\lambda_2\cos\varphi+k\lambda_3\cos\varphi+(m\omega^2-2k)\lambda_4$$
$$+k\lambda_5\cos\varphi+k\lambda_6\cos\varphi+k\lambda_7\cos\varphi=0,$$
$$k\lambda_4\cos\varphi+(m\omega^2-2k)\lambda_5+k\lambda_6\cos\theta_1+k\lambda_7\cos\theta_1=0,$$
$$k\lambda_4\cos\varphi+k\lambda_5\cos\theta_1+(m\omega^2-2k)\lambda_6+k\lambda_7\cos\theta_1=0,$$
$$k\lambda_4\cos\varphi+k\lambda_5\cos\theta_1+k\lambda_6\cos\theta_1+(m\omega^2-2k)\lambda_7=0.$$

En posant

$$\frac{m\omega^2-2k}{k}=x, \qquad \nu=\nu_0\sqrt{1+\frac{x}{2}},$$

(2) Cf. *loc. cit.*
(3) J. Lecomte, *Ann. de Physique*, 1938, **10**, p. 503.

il vient, avec

$$\alpha = \cos\theta_1, \qquad \beta = \cos\varphi,$$

$$\begin{vmatrix} x & \alpha & \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 \\ \alpha & x & \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 \\ \alpha & \alpha & x & \beta & 0 & 0 & 0 \\ \beta & \beta & \beta & x & \beta & \beta & \beta \\ 0 & 0 & 0 & \beta & x & \alpha & \alpha \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha & x & \alpha \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha & \alpha & x \end{vmatrix} = 0.$$

Le tableau suivant permet de comparer les résultats expérimentaux avec ceux du calcul.

x.	0,685.	0,33.	— 0,66.	— 1,345.
$\nu_{\text{calc.}}$	1065	983	757	520
$\nu_{\text{I. R.}}$	–	963	768	–

Dans l'ensemble, on constate un accord satisfaisant même pour le dernier des corps étudiés pour lequel les hypothèses faites semblent un peu arbitraires; nous devons cependant remarquer qu'il semble s'introduire des solutions des systèmes d'équations conduisant à des fréquences situées entre 500 et 700 cm^{-1} pour lesquelles il ne paraît pas y avoir de concordance avec les nombres expérimentaux. L'explication peut se chercher dans deux directions : soit que les raies Raman ou les bandes infrarouges aient échappé aux expérimentateurs, soit que le modèle moléculaire que nous avons adopté ne représente pas avec une fidélité suffisante la réalité physique. Il est vraisemblable que ces vibrations basses, qui échappent à la classification, éprouveraient un déplacement vers de plus faibles fréquences, c'est-à-dire vers des régions où des bandes ont été réellement observées, par couplage, par exemple, avec des vibrations de déformation.

Nous exprimons notre reconnaissance à M. J. Lecomte pour les conseils qu'il nous a prodigués.

Manuscrit reçu le 7 juin 1942.

LE MÉCANISME DE LA PRÉCIPITATION DANS UN CRISTAL DE SOLUTION SOLIDE MÉTALLIQUE.

Cas des systèmes aluminium-cuivre et aluminium-argent.

Par A. GUINIER.

Laboratoire d'Essais du Conservatoire national des Arts et Métiers.

Sommaire. — Étude, par la diffraction des rayons X, des transformations d'un monocristal de solution solide sursaturée avant et pendant la précipitation de la nouvelle phase. Les irrégularités du réseau sont révélées par des diffusions anormales en dehors des directions de réflexion sélective. Les atomes dissous se rassemblent d'abord en noyaux où ils tendent à s'ordonner avec les atomes d'aluminium : puis le réseau se transforme. Comparaison des stades intermédiaires dans le cas des alliages au cuivre et à l'argent.

I. — Introduction.

1. Le durcissement structural d'un alliage binaire. — Soit un métal A dans lequel une petite proportion d'un métal B peut se dissoudre. Si la limite de solubilité croît avec la température (*fig.* 1),

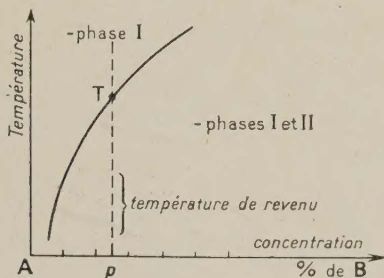


Fig. 1.

un alliage de composition donnée p, homogène au-dessus d'une température T, se décompose au-dessous, en deux phases : l'une, composée du métal A presque pur et une phase précipitée riche en B. Tel est l'état auquel on aboutit après un refroidissement assez lent pour que, à chaque instant, l'équilibre puisse être atteint. Si, au contraire, on refroidit brusquement l'alliage par trempe, à partir d'une température supérieure à T, une phase unique subsiste à la température ordinaire : mais c'est un état hors d'équilibre et l'alliage évolue avec le temps, d'autant plus rapidement qu'on le porte à une température plus élevée, mais bien inférieure à T; c'est l'opération du « revenu ». Cette évolution se traduit par un changement des propriétés mécaniques : l'alliage durcit, aussi ce phénomène, appelé durcissement structural, a-t-il une grande importance technique.

La phase finale de l'évolution de l'alliage est l'apparition du précipité : mais les propriétés mécaniques et aussi électriques changent bien avant que le précipité ne soit visible au microscope; il doit donc se produire, au sein du cristal de solution solide, des modifications de structure laissant intacte sa forme extérieure. D'ailleurs, quand le précipité apparaît, c'est sous forme de plaques incluses à l'intérieur de chaque cristal avec des orientations bien définies (structure de Widmanstätten). Au cours de la réaction, le réseau de la solution solide doit donc se maintenir. De nombreuses hypothèses ont été faites sur la nature de ces modifications de structure; c'est seulement en 1938 que la diffraction des rayons X apporta des données expérimentales directes sur le mécanisme de la réaction dans le cas des alliages aluminium-cuivre [1] et [2] : des faits analogues ont été signalés depuis, dans d'autres systèmes. Nous avons repris dans de meilleures conditions expérimentales l'étude par la diffraction des rayons X de deux alliages : Al-Cu et Al-Ag. De nombreux faits nouveaux sont apparus sur les diagrammes, nous permettant de donner une vue plus précise et plus sûre du mécanisme de la réaction.

2. La diffraction des rayons X par un réseau cristallin imparfait. — Nous nous servirons constamment au cours de ce travail de la notion d'espace réciproque [3], ou espace du réseau polaire construit avec trois translations $L_1L_2L_3$ réciproques des translations du réseau du cristal $l_1l_2l_3$, telles que

$$L_i l_j = 1 \quad \text{si } i = j \qquad \text{et} \qquad L_i l_j = 0 \quad \text{si } i \neq j.$$

Soit un cristal où la densité électronique à l'extrémité du vecteur $\vec{X}$ est $\rho(\vec{X})$; nous appelons $\vec{S}_0$ et $\vec{S}$ les vecteurs de longueur $\frac{1}{\lambda}$ et parallèles aux rayons incidents et diffractés. Soit $\vec{B} = \vec{S} - \vec{S}_0$. L'amplitude de la radiation diffractée dans la direction $\vec{S}$, est

$$F(\vec{B}) = \int \rho(\vec{X})\, e^{-2i\pi \vec{B}\vec{X}}\, \mathrm{d}v_X \qquad (1)$$

l'intégrale étant étendue à tout le cristal.

Si nous portons $\vec{B}$ à partir de l'origine du réseau polaire, $F(\vec{B})$ sera une fonction de points définie dans la sphère de rayon $\frac{2}{\lambda}$. Si un pinceau monochromatique parallèle tombe sur le cristal immobile et que l'on enregistre sur une plaque photographique l'intensité des rayons diffusés, dans toutes les directions, on obtient expérimentalement les valeurs du module de $F(\vec{B})$ pour tous les points d'une sphère dite *sphère de réflexion*, passant par l'origine du réseau polaire et ayant pour centre l'extrémité du vecteur $-\vec{S}_0$: nous avons donc une coupe de l'espace réciproque par la sphère de réflexion.

Quand la périodicité est parfaite et le cristal infini, $F(\vec{B})$ est nul, sauf aux nœuds du réseau polaire. Quand un de ces nœuds se trouve sur la sphère de réflexion, il se produit une réflexion sélective (tache de Bragg). Mais quand la périodicité n'est plus rigoureuse ou que le cristal est de petite dimension, il y a, d'après (1), diffusion hors des nœuds du réseau réciproque tandis que l'intensité des réflexions sélectives diminue. Réciproquement, si l'on connaît la valeur de $F(\vec{B})$ en tous points de l'espace réciproque, l'inversion de l'intégrale de Fourier donne la répartition de la matière dans le cristal.

$$\rho(\vec{X}) = \int F(\vec{B})\, e^{2i\pi \vec{B}\vec{X}}\, \mathrm{d}v_B \qquad (2)$$

l'intégrale étant étendue à tout l'espace réciproque.

Malheureusement, la même difficulté se présente pour l'emploi direct de cette formule que dans les déterminations de structure cristalline : l'expérience donne uniquement le module de $F(\vec{B})$, c'est-à-dire l'intensité et non la phase des ondes diffractées.

En général, ces diffusions anormales sont d'intensité extrêmement faible, par rapport aux réflexions sélectives et quelquefois de répartition compliquée : pour pouvoir les observer, l'échantillon devra être un monocristal qui, sauf en certains cas simples, doit être immobile pendant le diagramme, car l'effet moyen de nombreux cristaux serait un voile plus ou moins localisé et difficile à interpréter; le rayonnement incident devra être strictement monochromatique pour qu'aucune tache de Laue ne se produise; toute diffusion parasite devra être soigneusement évitée; le temps de pose sera de l'ordre de 1000 fois le temps de pose nécessaire pour faire apparaître les taches de Bragg; la plaque sera disposée pour enregistrer principalement les rayons diffractés aux petits angles $\left(\frac{\sin\theta}{\lambda} < 0{,}5\right)$; nous appellerons les diagrammes faits dans ces conditions « diagrammes de diffusion », par opposition aux diagrammes de diffraction ordinaires (Laue, cristal tournant et Debye-Sherer), qui ont pour objet l'étude des réflexions sélectives.

3. **Perturbations du réseau décelées sur les diagrammes de diffusion.** — Pour qu'une perturbation produise une diffusion perceptible, il est nécessaire qu'elle intéresse un grand nombre d'atomes et que les périodes prépondérantes dans l'analyse harmonique de la répartition de la matière soient de l'ordre de quelques angströms. Un défaut visible au microscope ou la structure mosaïque (que décèlent d'autres méthodes de rayons X) ne donnent pas de diffusion anormale. Il en serait de même d'atomes étrangers en trop petit nombre. Dans un cristal pur et exempt de toute déformation mécanique, l'agitation thermique des atomes autour de leur position moyenne est la cause de zones de diffusion qui ont été décrites par Laval [4]. C'est un phénomène important car il se retrouve sur tous les diagrammes et se superpose au phénomène étudié.

4. **Montage expérimental.** — Pour avoir un faisceau incident à la fois monochromatique et suffisamment intense, nous avons employé le monochromateur à cristal courbé qui a déjà été décrit [1]; la pellicule photographique était tantôt plane, tantôt cylindrique, l'échantillon étant sur l'axe du cylindre. Les conditions pour la focalisation des rayons diffusés n'étaient donc pas réalisées, mais étant donné le flou des zones de diffusion étudiées, l'ouverture angulaire du faisceau incident (2°) n'a pas d'inconvénient et permet de réduire beaucoup le temps de pose. Les taches de Bragg se présentent sous la forme de petites droites de 2 mm de longueur, comme la trace du faisceau direct. Le rayonnement employé était Mo$K\alpha$; pour un régime du tube de 8 mA sous 40 kV, les temps de pose ont varié de 1 à 4 h. Le monochromateur réfléchit, outre la radiation voulue, la radiation de longueur d'onde moitié. Pour distinguer sur le cliché les taches provenant de cette radiation, on dispose une seconde pellicule derrière une feuille de cuivre de 1/10 mm d'épaisseur; cette feuille absorbe à peu près complètement la radiation Mo$K\alpha$ et affaiblit très peu la radiation $\frac{\lambda}{2}$.

Le cristal étudié était fixé sur un petit support orientable qui pouvait osciller autour d'un axe vertical. Certains diagrammes ont été faits à des températures atteignant 550°; le cristal était alors encastré dans une tige de cuivre émergeant d'un petit four orientable, dont la paroi extérieure était refroidie par un courant d'eau afin d'éviter l'échauffement de la plaque photographique. Ce dispositif a permis de prendre le diagramme d'un échantillon au cours d'un traitement thermique.

II. — Alliage aluminium-cuivre.

Après les nombreux travaux consacrés au durcissement structural de l'alliage aluminium-cuivre, les points suivants sont acquis : un alliage à 5 pour 100 de cuivre est à l'état de solution solide homogène en équilibre, seulement au-dessus de 520°. Après trempe à la température ambiante, il y a ségrégation d'une partie des atomes de cuivre en amas plans parallèles aux plans 100 du cristal de solution solide (dénommée phase ω). Ces amas croissent en diamètre et aussi en épaisseur au cours du revenu; il apparaît ensuite une phase précipitée θ', de composition Al^2Cu, rigoureusement orientée par rapport au réseau primitif. Preston [2] en a déterminé les paramètres et la structure. Après un revenu à plus haute température, cette phase intermédiaire se transforme en une phase θ dont on connaît également la maille et la structure.

Nous nous sommes spécialement attaché, dans le présent travail, à l'étude de l'édification de la phase cristalline θ' et de la transformation de θ' en θ; des hypothèses ont été émises sur ces mécanismes, mais n'avaient pas été soumises encore à un contrôle expérimental.

A. Préparation de l'alliage. — Nous avons préparé un alliage aluminium-cuivre à 5,0 pour 100 de cuivre en poids, en fondant ensemble sous flux, dans un creuset en graphite, de l'aluminium extra pur (99,99 pour 100) et du cuivre électrolytique. L'alliage a été homogénéisé par une suite de laminages et de longs recuits à 540°. Le métal étant à l'état de tôle de 1,5 mm d'épaisseur, certains cristaux avaient atteint une taille de plusieurs millimètres; nous en avons isolé certains par découpage à la scie de bijoutier; par dissolution à l'acide fluorhydrique, on a éliminé les couches déformées par ce traitement, et donné à l'échantillon une épaisseur convenable (5/10 mm); enfin, un recuit de 24 h à 540°, suivi d'une trempe a complété le traitement préparatoire. Le cristal a été alors placé dans le porte-échantillons chauffant et orienté de façon que les rayons X incidents soient parallèles à un des axes du cube un autre axe étant vertical, le premier diagramme a été pris à la température de 540°, puis le cristal a été trempé et soumis à des revenus pendant des temps variables, à des températures croissantes.

B. Évolution du cristal de solution solide. — Nous allons décrire la succession des diagrammes obtenus :

1° Alliage a une température supérieure a 520°. — Le cuivre est alors intégralement à l'état de solution, c'est-à-dire que les atomes de cuivre doivent être répartis au hasard aux nœuds d'un réseau qui ne diffère de celui de l'aluminium pur que par sa maille un peu plus petite, car l'atome de cuivre occupe un plus faible volume que celui d'aluminium. Le diagramme de diffusion est analogue à celui d'un cristal d'aluminium pur à la même température : toutes les zones de diffusion visibles sont donc causées par l'agitation thermique des atomes. Elles sont différentes de celles qu'Olmer [5] a décrites pour un réseau de NaCl ou KCl et seront étudiées en détail dans un prochain mémoire.

Si l'on suppose les atomes de cuivre et d'aluminium répartis au hasard aux nœuds d'un réseau régulier, il y a bien périodicité rigoureuse de la place des atomes, mais non de leur pouvoir diffusant : il en résulte une diffusion que Laue [6] a calculée : l'intensité diffusée serait proportionnelle à l'expression $Np_1p_2(F_1 - F_2)^2$, N étant le nombre total d'atomes, p_1 et p_2 les proportions des atomes de facteurs de structure F_1 et F_2. La diffusion serait donc analogue à celle d'un gaz composé d'atomes de facteur de structure $F_1 - F_2$ et indépendante de l'orientation du cristal : elle forme un très faible fond continu dont l'intensité décroît à partir du centre du diagramme. Mais ce résultat suppose que le réseau reste géométriquement parfait; or, il est probable que les plans cristallins sont localement déformés, ce qui peut augmenter l'intensité diffusée d'une manière notable. Le calcul de Laue n'a jamais été soumis à une vérification expérimentale, mais dans le cas des alliages homogènes Al-Cu, la proportion d'atomes étrangers est faible et la température élevée augmente la diffusion thermique. Aussi n'avons-nous pas cherché à vérifier la formule de Laue. En tout cas, puisque les diagrammes de diffusion ne présentent pas de particularités, rien ne s'oppose à l'hypothèse de la solution solide homogène de substitution.

2° Premier stade : Rassemblement des atomes de cuivre en amas plans. — C'est l'état des alliages qui, après trempe, évoluent à la température ordinaire ou à une température inférieure à 100°. Dans un travail antérieur [13], [14], nous l'avons étudié en détail; nous nous bornerons ici à rappeler les résultats et leur interprétation.

Les zones de diffusion anormale se composent de cylindres de petit rayon ayant pour axes les rangées parallèles aux axes quaternaires du cube du réseau réciproque : ce sont les figures de diffraction de réseaux plans peu étendus, identiques aux trois plans 100 du cristal ω. Nous avons montré que ces faits s'interprétaient en admettant que, sur certains plans parallèles aux faces du cube, les atomes de cuivre se groupent en taches de petites dimensions, réparties au hasard. Ces taches peuvent n'être pas formées uniquement d'atomes de cuivre, mais les atomes d'aluminium qui s'y trouvent ne sont pas rangés régulièrement, puisqu'il n'y a pas de surstructure dans les figures de diffraction des réseaux plans. Nous avons évalué le diamètre moyen de ces amas [14] : il augmente avec le temps de revenu.

Nous avons étudié en détail la variation de l'in-

tensité diffusée, le long d'une rangée du réseau réciproque, par exemple 100. En faisant osciller le cristal pendant la pose, on enregistre sur le même cliché la diffusion en tous les points d'un segment de la rangée (*fig. a*, pl. I); l'échantillon est un monocristal Al-Cu, après un revenu de 22 h à 100°, qui oscille autour de l'axe 001, les rayons X incidents font avec l'axe 010 un angle variant de — 1° à + 15°. Si les amas d'atomes de cuivre étaient formés d'un seul plan, l'intensité diffusée le long de la rangée décroîtrait comme le facteur de structure de l'atome. En réalité, même au début du durcissement, elle décroît plus vite; ce qui s'explique en supposant que les amas comportent deux ou trois plans réticulaires superposés [1].

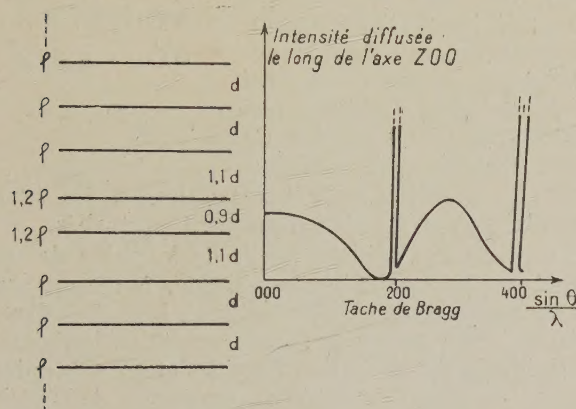


Fig. 2.

Mais, pour des revenus plus poussés (à 100°), on constate que l'intensité sur l'axe 100 maximum au centre, décroît et s'annule avant la tache 200, reparaît à partir de cette tache, puis s'annule avant 400, etc. Sur toutes les rangées $2h$, $2k$, z, la loi est la même. Pour les rangées impaires $2h+1$, $2k+1$, z, l'intensité, à peu près constante entre $z=-1$ et $z=+1$ s'annule avant $z=3$, reparaît à partir de ce point, etc. Pour expliquer ce fait, on peut, avec Preston (*loc. cit.*), admettre que, quand deux plans sont chargés d'atomes de cuivre, ils ont tendance à se rapprocher l'un de l'autre, puisque ces atomes sont plus petits que les atomes d'aluminium, et, en même temps, ils ont un pouvoir diffusant plus élevé. Par exemple, au schéma de la figure 2 : deux plans de pouvoirs diffusant 1,2 f, distants de 0,9 d, au sein d'une série d'un très grand nombre de plans de pouvoir diffusant f à la distance réticulaire d, correspond une courbe d'intensité de diffusion rappelant les données de l'expérience. Naturellement, le nombre de plans chargés de cuivre, leur écartement et leur pouvoir diffusant varient dans le cristal dans une large mesure d'un amas à l'autre.

3° Deuxième stade : Formation d'une surstructure dans le réseau de solution solide. — Quand le revenu se prolonge, les zones de diffusion, le long des rangées parallèles aux axes du cube, deviennent de plus en plus étroites : les zones riches en cuivre se sont donc élargies, mais leur épaisseur doit aussi croître, et l'organisation intérieure des amas est révélée par un nouveau phénomène de diffusion qui apparaît après quelques jours de chauffage à 100° ou quelques heures à 150° (*fig. b*, pl. I) : ce cliché a été pris dans les mêmes conditions que pour la figure *a* avec un alliage revenu 30 h à 150°. Le long d'une rangée, l'intensité de diffusion ne décroît plus régulièrement d'un nœud au nœud consécutif, mais *présente trois renforcements situés aux* 1/4, 1/2 et 3/4 *de l'intervalle entre ces deux nœuds*, l'intensité de ces maxima allant en décroissant (le 3e est très faible). Quand le revenu se poursuit, ces maxima se précisent, mais jamais ils n'arrivent à avoir la netteté d'une tache ordinaire de diffraction; par exemple, la largeur angulaire de ces taches, après 24 h de chauffage à 185°, est encore de l'ordre du 1/6 de la distance entre deux nœuds. Cet élargissement ne paraît pas symétrique; il est plus étendu du côté des grands angles de diffraction.

La position de ces nouvelles taches peut être expliquée par la présence au sein du cristal de solution solide de trois systèmes de *cristaux quadratiques à base centrée de paramètre* $a = a_0$, $c = 2a_0$, a_0 étant la maille de la solution solide, et orientés de façon que leurs plans de base coïncident avec l'un des plans 100 du cristal de solution solide. C'est donc simplement une surstructure du cristal ω : suivant un axe, il apparaît une période quadruple de la distance de deux plans consécutifs, les plans de base gardant une structure inchangée. Ces nouveaux cristaux ont la forme de plaques très minces, puisque les taches de diffraction sont allongées le long des axes 100. A cause de l'étendue de ces taches, et de la diffusion notable qui subsiste le long des rangées 100 ce stade de la précipitation ne peut pas encore être considéré comme une phase cristalline bien caractérisée. C'est plutôt un commencement d'ordre qui se manifeste entre les plans riches en cuivre qui, dans le premier stade, étaient distribués au hasard. La cellule élémentaire ne doit pas avoir de structure bien définie, mais on doit chercher un type moyen qui puisse rendre compte de l'intensité relative des taches 001, 002, 003, (004 étant confondu avec 002 ω de la solution solide). Nous admettrons : 1° que les plans les plus chargés en cuivre s'ordonnent de façon à être séparés par trois plans intermédiaires. Puisqu'il apparaît une période quadruple, 2° que les plans chargés en cuivre se rapprochent les uns et les autres, et 3° que la proportion relative d'aluminium et de cuivre tend vers celle du précipité, Al^2Cu, c'est-à-dire 2 à 1. Soit une cellule élémentaire (*fig.* 3), composée d'un plan A d'aluminium, d'un plan C riche en cuivre et de deux plans intermédiaires B

et D contenant aussi quelques atomes de cuivre; les distances entre les plans successifs sont $\frac{a_0}{2} + d$, $\frac{a_0}{2} - d$, $\frac{a_0}{2} - d$, $\frac{a_0}{2} + d$. Les courbes donnent la valeur de l'intensité des réflexions 001, 002, 003 du cristal représenté en fonction de $\frac{d}{a_0/2}$ pour des pouvoirs diffusants $F_A = 1$, $F_C = 2$, $F_B = F_D = 1,2$. Ces nombres ont été choisis parce que le pouvoir diffusant du cuivre est environ le double de celui de l'aluminium.

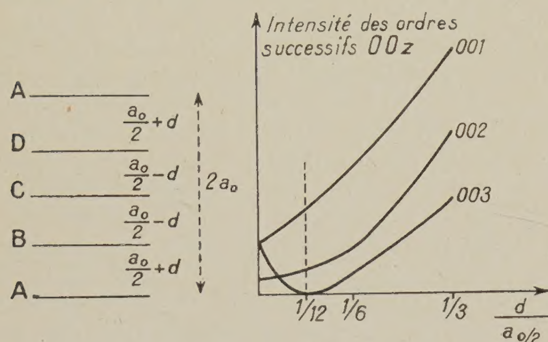


Fig. 3.

Au voisinage de $\frac{d}{a_0/2} = \frac{1}{12}$ on obtient des rapports d'intensité conformes à l'expérience : il y aurait donc arrangement régulier des plans chargés en cuivre avec seulement de très faibles modifications des distances interplanaires.

Si les zones de surstructure cohérente sont de très faible étendue, surtout en épaisseur, les régions du cristal où le cuivre est en forte proportion sont bien plus grandes. En effet, au microscope, on commence, à ce stade, à distinguer les premiers signes de précipité. L'attaque métallographique met donc en évidence ces régions à structure cristalline imparfaite qui, si elles produisent des zones de diffusion anormale avec un échantillon monocristallin, ne donnent pas naissance à des raies Debye-Sherer, quand l'échantillon est microcristallin. A ce stade, le microscope met en évidence dans le cristal un précipité, dont la composition diffère de celle de la solution solide, mais dont la structure cristalline est encore trop peu différentiée pour donner naissance à un spectre de raies caractéristiques.

4° Troisième stade : Apparition de la phase cristalline θ'. — Pendant qu'au cours du revenu, s'intensifient et se précisent les taches de surstructure, apparaissent d'abord très faibles, puis avec une intensité croissante les taches de diffraction caractéristiques de la phase θ' dont l'existence a été reconnue par Wassermann et Weerts [7], et la structure établie par Preston (*loc. cit.*). Elle est légèrement quadratique avec les paramètres $a = 5,70 = 4,04 . \sqrt{2}$ Å, $c = 5,80$ Å; la figure 4 représente la disposition des atomes. Un plan d'atomes d'aluminium identique au plan (100) ω alterne avec un plan d'atome de cuivre de densité moitié (réseau carré de maille 4,04 Å). Il y a trois systèmes de cristaux θ' dont chacun a un plan de base commun avec le cristal de solution solide et l'axe (100) θ' coïncide avec l'axe (110) ω. Les taches qui apparaissent les premières sont les taches 111, puis 200; des taches d'ordre plus élevé, 400, bien que plus intenses dans les diagrammes suivants, ne sont pas encore visibles. De plus, une zone de diffusion allongée le long de l'axe *c* accompagne ces taches : donc le premier noyau du cristal θ' a aussi la forme d'une plaque peu épaisse, parallèle à une face du cube; d'autre part, puisque, seuls les premiers ordres apparaissent, les plans réticulaires doivent être fortement perturbés.

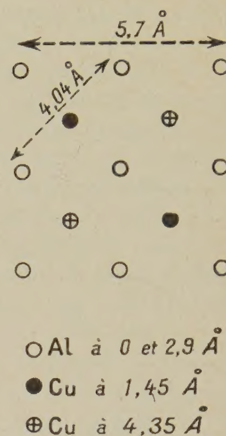


Fig. 4.

La phase θ' s'édifie à partir de la phase de surstructure du second stade puisque, à mesure que les taches du réseau θ' s'intensifient, les autres disparaissent. Pour passer de l'arrangement de la figure 3 à celui de la figure 4, il faut que les atomes de cuivre sortent du plan C et forment, avec ceux de B et D, deux réseaux, de densité moitié des réseaux primitifs, situés de chaque côté de C; puis, après élimination des atomes d'aluminium en excès, les plans A se contractent de 8,08 à 5,80 Å. A partir de ces germes plats, le cristal θ' croît aux dépens des plans environnants, dans la direction de son axe *c*. Grâce à la disposition régulière des plans d'atomes de cuivre et des plans d'aluminium dans le stade précédent, il n'y a pas de mouvement d'atomes trop compliqués et l'on conçoit que l'armature du réseau puisse se conserver dans cette transformation.

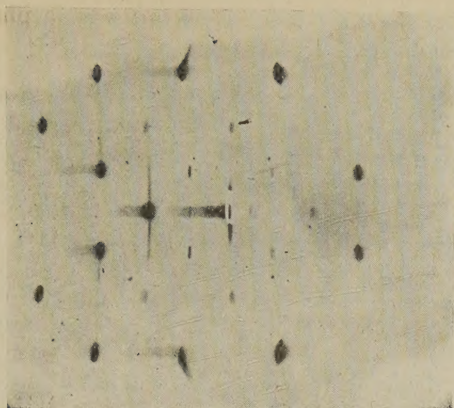
Pour un revenu de 15 h à 250° (*fig. c*, pl. I, mêmes conditions que *a* et *b*), toutes les zones de diffusion du second stade ont disparu; le diagramme ne comporte plus que les taches de diffraction nettes des trois réseaux θ' qui ont donc atteint de grandes dimensions.

Sur la structure de la phase θ', on peut faire les remarques suivantes :

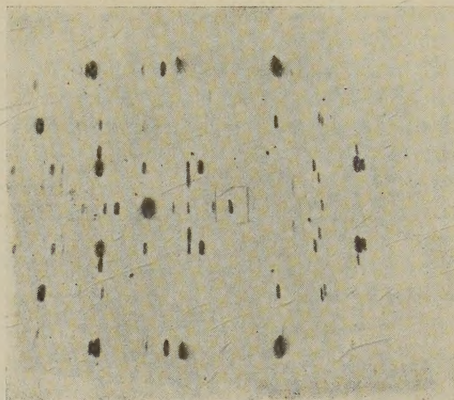
1° D'après la structure donnée par Preston et reproduite sur la figure 4, les taches de diffraction (*hkl*) telles que $h + k + l = 4n + 2$ doivent disparaître; en effet, pour ces plans, il y a alternance d'un plan d'atomes de cuivre et d'un plan d'atomes d'aluminium deux fois plus nombreux, qui ont donc à peu près les mêmes pouvoirs diffusants. Or si, en effet, ces taches sont d'intensité faible,

PLANCHE I.

a



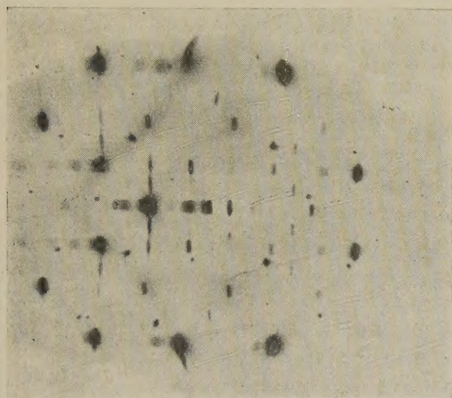
Alliage Al-Cu après un revenu de 22 h à 100°.



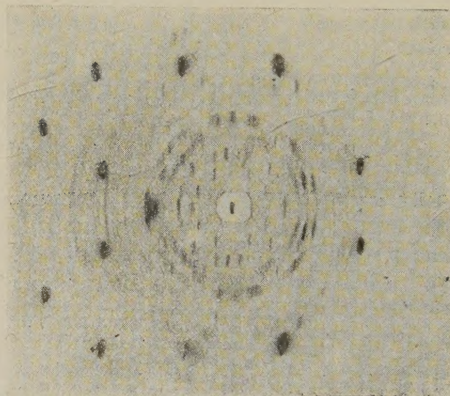
c

Alliage Al-Cu après un revenu de 15 h à 245°.

b



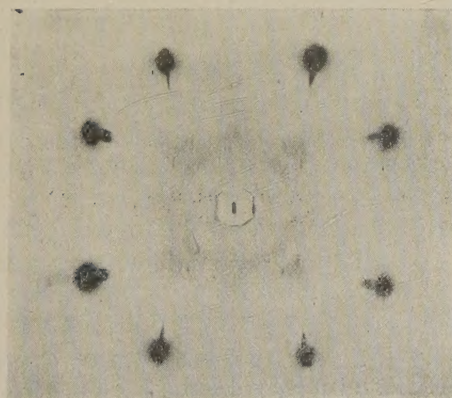
Alliage Al-Cu après un revenu de 30 h à 150°.



d

Alliage Al-Cu après un revenu de 16 h à 390°.

h



Alliage Al-Ag après un revenu de 100 h à 150°.

e  Revenu 1^h à 100°.

f  Revenu 22^h à 100°.

g  Revenu 2^h à 150°.

Diffusion au centre de l'alliage Al-Ag.

Fig. *a, b, c, d.* — Dans les 4 clichés, l'orientation du cristal est identique : l'axe (001) est vertical et le cristal oscille autour de cet axe, l'angle de (010) avec les rayons X incidents variant de — 1 à + 15°. Radiation : Mo$K\alpha$; temps de pose : 2 h. La pellicule est enroulée sur un cylindre de 38 mm de rayon, l'échantillon étant sur l'axe : les clichés sont réduits dans le rapport 3/4.

Fig. *e, f, g.* — Diagrammes de diffusion centrale avec la radiation Cu$K\alpha$. Temps de pose : 2 h; distance pellicule échantillon : 75 mm. Diagrammes réduits dans le rapport 3/4.

Fig. *h.* — Cristal immobile, (001) vertical; rayons X incidents suivant (110). Radiation : Mo$K\alpha$; temps de pose : 3 h 30 min. Pellicule plane perpendiculaire au faisceau incident à 42,2 mm de l'échantillon.

elles sont néanmoins visibles et la tache 200, en particulier, n'a pas une intensité moindre que le 1/10 de celle de la tache 400, alors que le rapport théorique est de 3/1000. Donc, l'ordre rigoureux de la figure 4 ne doit pas être effectivement réalisé; ou certains atomes d'aluminium ne sont pas éliminés des plans intermédiares, ou l'un des éléments est substitué à la place de l'autre aux nœuds du réseau régulier.

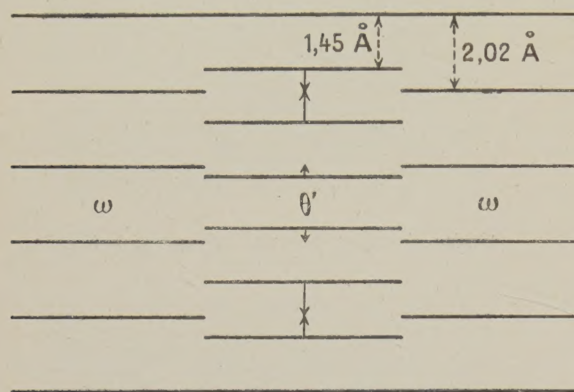


Fig. 5.

2° Toutes les taches observées peuvent être attribuées au réseau de la solution solide ou des trois cristaux θ', sauf six taches situées symétriquement sur les trois axes 100 du réseau réciproque de la solution solide, et correspondant à une distance réticulaire de 10,1 ± 0,5 Å. Leur intensité est comparable à celle de (200) θ'; ces taches sont bien dues à l'existence de la phase θ' puisque leur intensité suit au cours des traitements thermiques les variations de l'intensité de la tache (200) θ'. Aucune autre tache dans le diagramme n'est reliée à cette période de 10,1 Å. La distance réticulaire de deux plans successifs (001) θ' est 1,45 Å. Or, $10,1 = 7 \times 1,45$. Une telle période de surstructure s'explique difficilement seule; mais on remarque que $10,1 = 5 \times 2,02$, 2,02 Å étant la distance réticulaire des plans de la solution solide donc, 10,1 Å est le plus petit commun multiple des deux intervalles des plans 001 des cristaux ω et θ'.

Le cristal θ' est noyé au milieu du cristal ω (*fig.* 5) : admettons que les plans de la solution solide exercent sur les plans de θ' une petite déformation proportionnelle à la distance entre un plan de θ' et le plan le plus voisin de ω. Il apparaîtra ainsi dans le cristal θ' une période de 10,1 Å : de plus, comme l'irrégularité produite est à peu près sinusoïdale, seul le premier ordre de diffraction aura une intensité notable.

Donc, l'interaction entre le réseau θ' et le réseau ω est très grande. C'est probablement l'action de ce réseau ω qui permet à cette configuration d'exister, bien qu'elle ne soit pas encore la plus stable. Aussi, quand les cristaux θ' auront atteint une grande taille et que, par élévation de la température, les atomes acquerront une plus grande liberté de mouvement au sein du cristal, les forces coercitives dues à l'action du réseau ω vont devenir insuffisantes et la phase θ' va se transformer.

5° Quatrième stade : Passage de la phase θ' a la phase θ. — Quand l'alliage a été porté à 300°, il apparaît sur les diagrammes de nouvelles taches de diffraction très nombreuses, d'abord faibles mais toujours nettes. En même temps, les taches du précipité θ' deviennent moins intenses : après quelques heures de chauffage à 400°, elles ont complètement disparu (*fig. d*, pl. I le cliché est pris exactement dans les mêmes conditions que les précédents).

Sur un diagramme donné par le cristal immobile, les nouvelles taches sont très nombreuses, ce qui prouve que les cristaux, contrairement aux cristaux de la phase θ', ont des orientations variées. En certains points, les taches se touchent pour former une portion d'arc d'un anneau Debye-Sherer.

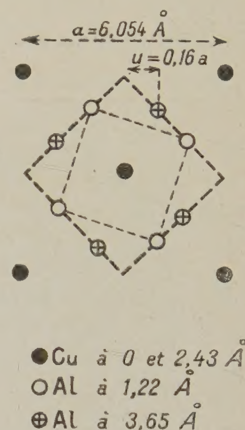


Fig. 6.

Toutes ces taches sont dues au précipité Al^2Cu (phase θ); Bradley et Jones [8] en ont donné les paramètres : $a = 6,054$ Å; $c = 4,864$ Å, et la structure (*fig.* 6). Nous avons d'abord cherché à déterminer l'orientation des nouveaux cristaux par rapport au cristal ω. En prenant une série de diagrammes avec des orientations diverses du cristal, nous avons trouvé la répartition dans l'espace des nœuds 200 et 111 du réseau réciproque des cristaux θ : à chaque axe 100 du cristal ω correspondent cinq groupes de cristaux θ, soit en tout quinze groupes dont voici les orientations moyennes :

Groupe I : Axe (001) θ confondu avec (001) ω; axe (100) θ confondu avec (110) ω. Tous les cristaux du groupe ont une orientation très voisine.

Groupes II et III : Axe (001) θ suivant (110) ω ou $(1\bar{1}0)$ ω; axe (100) θ suivant (001) ω. Les axes (001) θ et (110) ω font toujours un angle faible, mais l'axe (100) θ peut s'écarter de 10° de (001) ω.

Groupes IV *et* V : Axe (001) θ confondu avec (001) ω; l'axe (100) θ fait un angle voisin de ± 20° avec (100) ω (l'angle peut varier de 16 à 22°).

La multiplicité des cristaux θ obtenus à partir des trois groupes de cristaux θ' montre qu'il ne faut pas chercher un mécanisme de transformation analogue à celui de l'édification de la phase θ'. La réaction ne peut se produire simultanément dans des domaines relativement larges par des mouvements simples de plans réticulaires. Il serait

impossible d'expliquer comment un réseau peut tourner par rapport à l'autre.

Le processus suivant est plus vraisemblable : par suite des mouvements thermiques des atomes, il se forme au sein du cristal θ' des germes assez rares de cristaux θ (dans lesquels l'arrangement des atomes est plus stable). A partir de ces germes, les cristaux θ vont croître par adjonction d'atomes qui, au cours de leur agitation thermique, trouvent une place d'énergie minimum où ils resteront fixés. Comme ces germes sont rares, tant qu'ils n'ont pas une taille suffisante, les rayons X qu'ils diffractent ont une intensité trop faible pour être perceptibles expérimentalement : quand on commence à voir les taches de diffraction, elles sont déjà nettes, car elles proviennent de cristaux de grande taille. Dans les précédentes phases, au contraire, le nombre d'atomes dans les régions perturbées était suffisant pour que celles-ci produisent des effets de diffusion sensibles. L'orientation du cristal θ dépend de l'orientation du germe initial. Nous allons donc expliquer les orientations des cristaux θ en cherchant quelles orientations des germes peuvent le plus facilement se produire dans le réseau θ'.

1° Dans les phases θ et θ', les plans d'atomes de cuivre perpendiculaires à l'axe $\vec{c}$ sont des réseaux semblables dont la maille ne diffère que de 5 pour 100. Si l'armature d'un germe θ est une portion d'un de ces plans, le cristal θ aura des axes parallèles à ceux de θ', c'est-à-dire que, par rapport à la solution solide ω, son axe c sera dirigé suivant $(001)_\omega$ et l'axe a suivant $(110)_\omega$: c'est le groupe I; étant donné la grande similitude des deux plans de cuivre, il n'y aura pas de fluctuations importantes d'orientation.

2° Des plans de cuivre analogues au précédent se trouvent dans les plans $[100]_{\theta'}$, c'est-à-dire parallèles à $[110]_\omega$ ou $[1\bar{1}0]_\omega$. Les germes bâtis sur ces plans de cuivre donnent naissance aux cristaux des groupes II et III, mais la maille de θ' étant quadratique, ces réseaux plans de cuivre sont rectangulaires. De là provient peut-être la plus grande dispersion d'orientation qu'on remarque dans ces groupes.

3° Un groupe d'atomes, comprenant un carré d'aluminium et un atome de cuivre au-dessus du centre, existe à la fois dans les cristaux θ et θ' avec des dimensions voisines. Ce groupe, dont les côtés sont parallèles aux axes $\vec{a}$ de θ', fait un angle de $\pm$ 20° avec ceux de θ (*fig.* 6). Donc le cristal θ formé sur ce germe aura son axe $\vec{c}$ parallèle à l'axe $\vec{c}$ de θ' et ses axes $\vec{a}$ feront un angle de $\pm$ 20° avec ceux de θ', c'est-à-dire $\pm$ 25° avec $(100)_\omega$. De là proviennent les cristaux du groupe IV et V pour lesquels l'expérience donne une valeur moyenne de l'angle $[(100)_\theta, (100)_\omega]$ de $\pm$ 20° très proche de la valeur prévue.

Pour vérifier ces considérations, nous avons fait l'expérience suivante : si, au lieu de tremper l'alliage et de le soumettre à une élévation progressive et lente de la température jusqu'à 400°, on le refroidit lentement de 540 à 400°, il se produit dans les deux cas la précipitation de la phase θ en même quantité, mais dans le second cas, la phase intermédiaire θ' ne s'est pas formée. Or, les germes des groupes de cristaux θ, I, IV et V peuvent aussi se produire à partir du cristal de solution solide dans des régions enrichies en atomes de cuivre; au contraire, les germes des groupes II et III proviennent de plans d'atomes de cuivre qui n'existent que dans un cristal θ' bien développé. Or, l'expérience montre que les cristaux formés sont tous des groupes I, IV et V. Si longtemps qu'on maintienne l'alliage à 400°, son état de cristallisation sera différent suivant qu'il aura été refroidi directement à partir de 540° ou qu'il aura passé par des températures inférieures. L'intérêt de cette expérience est que, dans ce cas particulier, on saisit l'explication d'un fait si souvent rencontré dans la physique des métaux, que l'état d'un métal dépend de son histoire antérieure. L'état d'équilibre de l'alliage à 400° est unique au point de vue de la composition et de la proportion des phases en présence. Mais le mode de formation des cristaux, d'où résulte la texture finale du précipité qui a une grande influence sur les propriétés mécaniques, dépend des traitements qu'on a fait subir au métal.

6° Cinquième stade : Dissolution de la phase θ. — Enfin, pour terminer le cycle des traitements thermiques de l'alliage, nous l'avons porté à 480°; la solubilité du cuivre à cette température est notablement plus élevée : les taches du précipité θ diminuent d'intensité, mais on ne remarque aucun autre changement dans le diagramme : les cristaux θ diminuent progressivement de volume et au-dessus de 520°, on retrouve le diagramme initial de la solution solide homogène.

C. **Conclusion.** — L'étude des diagrammes de diffusion nous a permis de suivre en détail le processus de la précipitation, en particulier de mettre en évidence une étape antérieure à la constitution d'une phase bien cristallisée qui n'avait pas encore été signalée. Les atomes de cuivre se rassemblent d'abord en taches sur certains plans (100) du cristal de solution solide. Ces amas se développent ensuite et les plans riches en cuivre tendent à s'ordonner avec les plans d'atomes d'aluminium voisins. *Il se forme une surstructure dans le réseau de la solution solide,* mais un ordre cohérent ne s'établit que dans des domaines étroits. Ce stade est important puisque cette tendance à l'ordre dans les zones enrichies en atomes de cuivre explique comment finalement les deux éléments arrivent à être dans une proportion déterminée dans la phase précipitée.

Certains auteurs [9] ont déjà émis l'hypothèse d'une surstructure précédant la précipitation dans les solutions solides, mais ils l'imaginaient dans le cristal entier et non dans des zones peu étendues, déjà enrichies en atomes dissous. Dans un cristal ne contenant que 2,5 pour 100 d'atomes de cuivre, il paraît difficile que des actions à grande distance puissent maintenir les atomes dissous à des places déterminées les uns par rapport aux autres. En tous cas, de telles sursutructures n'ont jamais été mises en évidence directement par l'expérience.

La première ébauche de la phase précipitée ne parvient jamais au stade de cristal parfait. Dès qu'elle a atteint une certaine étendue, les atomes de cuivre se disposent suivant une configuration plus précise qui amène une importante contraction du réseau dans une direction. On a alors une première forme bien cristallisée, mais liée encore très étroitement au cristal de solution solide. Enfin, à plus haute température, cette phase se transforme en une autre forme plus stable, par un mécanisme différent. Il y a destruction du premier réseau et édification du second à partir de germes cristallins alors que, aux basses températures, il y avait transformation du réseau dans des zones assez étendues, par des mouvements d'atomes qui n'altéraient pas l'orientation générale du réseau primitif.

III. — **Alliage aluminium-argent**.

Les alliages aluminium-argent, riches en aluminium, présentent également le phénomène de durcissement structural. L'intérêt particulier de ce système provient de ce que les rayons atomiques des deux éléments sont très voisins, si bien que, quelle qu'en soit la répartition, le réseau se déforme peu; d'autre part, les rayons X peuvent aisément distinguer les deux atomes à cause de leur pouvoir diffusant très différent. Enfin, on peut opérer sur des solutions solides assez concentrées grâce à la grande solubilité de l'argent qui est de 48 pour 100 en poids à 558° (température de l'eutectique) et qui tombe à moins de 1 pour 100 à 200°. Les nombreux auteurs qui ont étudié ces alliages du point de vue cristallographique ont établi les points suivants : le précipité (phase γ) a une composition approchée $AlAg^2$ (la proportion d'atomes d'argent dans la phase γ peut varier de 1,6 à 2,7); il a une structure hexagonale compacte, dont les paramètres varient légèrement quand la composition varie entre les limites possibles; les atomes d'argent et d'aluminium y seraient répartis irrégulièrement. Mehl et Barrett [10] ont prouvé que le précipité γ était rigoureusement orienté par rapport à la solution solide, le plan (0001) γ étant parallèle à un plan (111) δ [1]. Certains auteurs [11] ont signalé la présence d'une phase cristallisée intermédiaire, mais sans donner de précisions. A la suite des travaux sur les alliages Al-Cu, Barrett et Geisler [12] ont montré l'existence sur les diagrammes de Laue, de spectres de diffraction de réseaux plans identiques aux plans 111 de la solution solide.

Avec la même méthode expérimentale que pour l'alliage Al-Cu, nous avons étudié le système Al-Ag, pour comparer l'évolution de ces deux systèmes.

A. **Préparation des alliages**. — Un alliage contenant 19,4 pour 100 en poids d'argent a été préparé et traité comme nous l'avons indiqué pour l'alliage Al-Cu (l'alliage à 19,4 pour 100 est homogène à partir de 440°). Nous avons aussi étudié un alliage à 10,8 pour 100 d'argent qui a donné des résultats analogues au premier [2].

Pour obtenir des cristaux assez gros, nous avons découpé dans le métal amené à l'état de tôle de 1,5 mm d'épaisseur, de petites éprouvettes; après un recuit à 535°, elles ont été trempées et soumises à une traction qui leur a imposé une légère déformation (19 kg par mm^2, allongement 2 pour 100); après un long recuit à 535°, nous avons obtenu plusieurs cristaux d'une surface de l'ordre de 0,5 cm^2.

L'évolution de l'alliage a été suivie dans deux séries de diagrammes; des diagrammes de diffusion d'un monocristal avec le rayonnement Mo$K\alpha$ et des diagrammes destinés à enregistrer la diffraction aux très petits angles avec le rayonnement Cu$K\alpha$, suivant un montage qui a été décrit précédemment (Guinier, *loc. cit.*). Dans ce cas, l'échantillon était soit un monocristal, soit polycristallin.

B. **Étude de la diffusion centrale au cours du durcissement structural**. — Nous avons montré [1] que l'étude de la diffusion aux très petits angles permettait de mettre en évidence au sein de l'échantillon des hétérogénéités d'un ordre de grandeur d'une centaine d'angströms : celles-ci provoquent un halo de diffusion de très petit rayon autour du faisceau direct, et de ce rayon, on peut déduire les dimensions des zones hétérogènes.

A 540°, l'alliage ne donne aucune diffusion anormale près du centre; les atomes d'argent sont alors répartis d'une façon homogène aux nœuds du cristal de solution solide. Une tache de diffusion centrale apparaît sur le diagramme fait immédiatement après la trempe (1 h de pose). Au cours de l'évolution à la température ordinaire, cette tache devient plus intense, mais ne change pas sensiblement d'aspect. Elle n'a pas une intensité régulièrement décroissante à partir du centre, mais *comporte un anneau de très petit rayon.*. La figure 7 donne la variation de l'intensité diffusée le long d'un dia-

(1) La solution solide homogène est, sur les diagrammes de ces systèmes, dénommée phase δ.

(2) Cet alliage m'a été aimablement donné par M. L. Guillet fils, que je suis heureux de remercier.

mètre pour un alliage revenu 1 h à 100°. L'aspect de la tache est le même pour un échantillon polycristallin et pour un monocristal quelle que soit son orientation. Pendant le revenu à 100°, la tache devient plus intense et son diamètre diminue. Après une heure de chauffage à 150°, elle est très intense et le diamètre encore plus faible, et cesse d'être perceptible après 24 h à 150° (*voir* tableau I; pl. I, *fig. e, f, g*) (³).

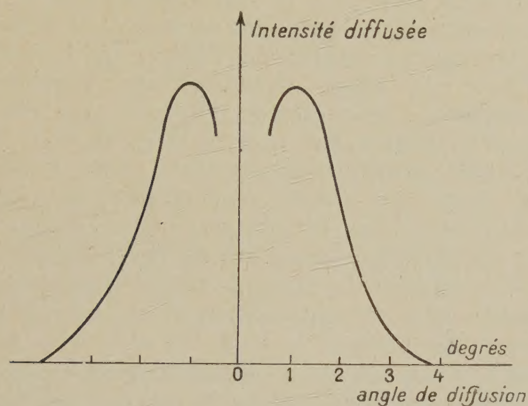


Fig. 7.

Théoriquement, la même zone de diffusion doit se reproduire autour de chaque nœud du réseau réciproque [3]; seulement elle n'est pas observable sur les diagrammes de diffusion d'un monocristal à cause du voile créé par la tache de diffraction très surexposée et aussi à cause de la zone de diffusion due à l'agitation thermique des atomes (cette zone de diffusion n'existe pas autour du centre). Cependant, sur des diagrammes d'échantillons composés de petits cristaux, on voit nettement certaines taches de diffraction entourées d'un petit anneau.

La répartition des atomes d'argent cesse donc d'être homogène immédiatement après trempe. L'hypothèse la plus simple est qu'il se forme des noyaux où la concentration en atomes d'argent est grande par rapport à la concentration moyenne. Puisque la tache de diffusion est indépendante de la position du cristal par rapport au faisceau incident, ces noyaux doivent avoir des dimensions du même ordre de grandeur dans toutes les directions. *On ne retrouve pas les amas plans caractéristiques des alliages* Al-Cu. Si les noyaux étaient distribués au hasard, au sein du cristal, comme les molécules d'un gaz, l'intensité de la tache de diffusion centrale serait maximum pour un angle nul; la présence d'un anneau dans cette tache prouve que ces noyaux sont plutôt groupés à la façon de molécules dans un liquide; il existe une distance moyenne fréquemment réalisée entre noyaux voisins. Il se produirait au sein du cristal une précipitation quasi-périodique. On ne peut calculer la dimension des noyaux à partir de la courbe d'intensité par les formules générales (Guinier, *loc. cit.*, p. 192), à cause des interférences entre noyaux voisins. Du rayon de l'anneau, on déduit seulement par la formule de Bragg, une valeur approchée de la distance moyenne entre deux noyaux; ceux-ci ont des dimensions de l'ordre de grandeur de $\frac{\lambda}{\varepsilon}$, si ε est le rayon angulaire de la tache.

Tableau I.

Temps du revenu.	Température du revenu.	Rayon angulaire de l'anneau (degrés).	Rayon angulaire de la tache (degrés).	Distance entre noyaux.	Dimension des noyaux.
De 5′ à 1 h	15°	1,2	3	70 Å	30 Å
20 h	15°	1,2	3	70	30
1 h	100°	1,1	3	80	30
22 h	100°	0,9	2,2	100	40
1 h	150°	0,65	1,5	140	50
21 h	150°	<0,4	(?)	>200	(?)

C. **Diagrammes de diffusion d'un monocristal au cours de son durcissement.** — 1° Pendant le revenu a basse température (<150°). Les diagrammes de diffusion révèlent l'organisation intérieure de ces noyaux riches en argent. Sur les diagrammes des alliages au cours de leur revenu à la température ambiante et à 100°, deux sortes de zones de diffusion apparaissent; notons que ces phénomènes sont d'une intensité faible en comparaison des diffusions anormales des alliages Al-Cu.

a. Le long des rangées du réseau réciproque parallèles aux axes (111) δ, il y a des zones de diffusion de forme cylindrique et de faible rayon (entre le 1/10 et le 1/20 de la distance de deux rangées voisines). Ces zones sont surtout visibles pour les petits angles de diffraction; l'intensité le long d'une rangée varie peu; elle est très faible puisque, après quelques heures de pose, les traînées sont difficilement visibles alors que les taches de Bragg apparaissent en 1/10 de seconde. En particulier, la diffusion le long de l'axe (111) est très faible : *il n'y a pas de traînées centrales prépondérantes comme dans le cas de l'alliage au cuivre.*

b. D'autres zones de diffusion apparaissent, faiblement pour les alliages vieillis à la température ambiante, plus intenses après des revenus assez longs entre 100 et 150°, mais leur forme ne varie pas sensiblement avec le traitement thermique. Le diagramme reproduit à la *fig. h*, pl. I montre leur aspect. On voit, sur les axes 100 du réseau réciproque, des taches oblongues situées au $\frac{1}{3}$

(³) Avec les alliages au cuivre, la tache de diffusion centrale prend la forme de traînées qui dépendent de l'orientation du cristal (Guinier, *loc. cit.*).

et au $\frac{2}{3}$ de la distance entre le centre et le nœud 200.

Un certain nombre de diagrammes, faits en variant l'orientation du cristal, permet de trouver la répartition de ces zones dans l'espace réciproque. Elles comprennent une série de zones en forme de disques ayant pour axe les rangées parallèles aux axes 100; l'intensité y décroît à partir de cet axe; le diamètre de la zone est de l'ordre de grandeur de la maille du réseau réciproque et l'épaisseur est environ six fois moindre. *Elles sont situées au 1/3 et au 2/3 de la distance entre deux nœuds consécutifs.* Des zones analogues ont pour axes les rangées parallèles à 110 et divisent aussi en trois parties égales l'intervalle entre deux nœuds consécutifs, mais leur intensité est plus faible. Ces zones de diffusion ne sont perceptibles que dans les cellules du réseau réciproque voisines du centre.

Puisque ces taches de diffusion font apparaître une maille trois fois plus petite dans le réseau réciproque, elles sont l'indice d'une surstructure dans le cristal de maille triple de la maille normale; comme ces taches sont floues, ces surstructures ne sont cohérentes que dans de très petits domaines : ce n'est qu'un commencement d'ordre à petite distance. Supposons qu'à la place de chaque zone de diffusion il y ait une tache nette, nous pouvons trouver une répartition des atomes d'aluminium et d'argent aux nœuds du réseau de la solution solide qui donnerait une telle figure de diffraction. On trouve ainsi une maille cubique d'arête triple de la maille d'aluminium, contenant un arrangement très complexe de 108 atomes. Si un tel cristal est de petite dimension, les taches de diffraction deviendront des zones floues qui auront la même forme autour de chaque nœud du réseau réciproque. Or, en réalité, on observe une forme différente des zones de diffusion suivant l'axe sur lequel elles se trouvent. D'autre part, il est peu vraisemblable que les atomes puissent prendre d'abord une structure si compliquée. Nous admettrons donc que les différentes zones de diffusion ne sont pas causées par un même ensemble d'atomes. On peut imaginer des arrangements d'atomes qui expliquent les faits observés en tenant compte des remarques suivantes : il n'y a pas de tache de surstructure sur les axes 111; donc, tous les plans 111 doivent être de composition à peu près identique; dans les noyaux, la proportion d'atomes d'argent doit être approximativement celle qui caractérise la phase γ, c'est-à-dire deux atomes d'argent pour un d'aluminium. Admettons que ces atomes tendent à s'arranger régulièrement dans les plans successifs 111 : par exemple, un atome d'aluminium au centre d'un hexagone d'atomes d'argent, cette structure régulière n'étant réalisée que sur de petites surfaces. Il en résulte que, sur certains groupes de quelques rangées parallèles à 100, il apparaît une période triple de la période normale sur une courte longueur. Ce groupe d'atomes donnera des taches de surstructure sur les axes 100 qui auront la forme des taches observées. De même, des groupes de rangées parallèles aux autres axes donneront naissance aux autres taches de surstructure visibles sur les diagrammes. Le faible nombre d'atomes donnant des ondes diffusées en phase explique la faible intensité des taches observées.

Nous sommes donc arrivés à la conclusion que, dans les noyaux, les atomes d'argent ont tendance à s'ordonner avec des atomes d'aluminium. C'est grâce à cette action entre les atomes d'un élément avec les atomes voisins de l'autre, qu'il s'édifie finalement un amas contenant une proportion déterminée de deux sortes d'atomes. Ce réseau cubique à surstructure reste constamment à une forme embryonnaire, sans atteindre même le stade mieux défini qui s'était produit pour le réseau à surstructure dans les alliages aluminium-cuivre, car un revenu plus poussé amène une modification du réseau cubique. Le début de cette transformation se traduit déjà au commencement du revenu par les zones de diffusion le long des axes 111, mais comme ce ne sont là que les premières manifestations d'un phénomène plus net par la suite, nous allons décrire d'abord les diagrammes obtenus à des températures supérieures à 150°, avant d'en donner l'interprétation.

2° REVENU A TEMPÉRATURE SUPÉRIEURE A 150° : ÉDIFICATION DE LA PHASE γ. — Après un revenu à 100° de 60 h, l'alliage a été porté à la température de 160°. Au bout de quelques heures, les diagrammes de diffusion se modifient :

a. Les taches floues de surstructure disparaissent. Cette disparition semble s'effectuer dans un intervalle de température assez étroit car, ayant leur intensité maximum après un long revenu à 140°, elles disparaissent complètement, aprés 3 h de chauffage à 160°.

b. Les zones de diffusion le long des rangées parallèles aux axes 111 sont devenues très étroites; leur intersection avec la sphère de réflexion donne des taches nettes. Nous avons fait une étude détaillée de la répartition de l'intensité sur ces rangées. Sur l'axe 111, elle est peu intense et décroît régulièrement à partir du centre; elle cesse d'être perceptible peu après le nœud 111. Sur d'autres rangées, il apparaît des points où la diffusion se renforce et l'intensité n'est notable le long des rangées qu'au voisinage de ces points et des nœuds du réseau δ.

Ces points sont les nœuds du réseau réciproque de la phase précipitée γ. La phase γ a une structure hexagonale compacte de paramètres : $a = 2{,}87$ Å, $c = 4{,}62$ Å. Elle est constituée par une suite de plans où les atomes forment un arrangement hexagonal à la distance de 2,87 Å avec une distance interplanaire de 2,31 Å. Or, le réseau d'aluminium, quand on prend le plan 111 comme base, apparaît

aussi comme une succession de plans d'atomes à arrangement hexagonal, distants de 2,86 Å les uns des autres et l'intervalle entre les plans est de 2,33 Å. Ces valeurs concordent à 1 pour 100 près; les deux réseaux ne diffèrent que par le mode d'empilement des plans successifs (*fig.* 8). Mehl et Barrett [10]

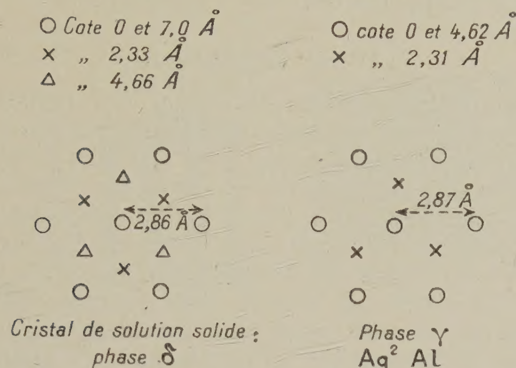


Fig. 8.

ont montré que les cristaux γ, qui se forment lors de la précipitation de la solution solide, constituent quatre systèmes, dont chacun a son plan de base (0001) confondu avec un plan (111) δ. Il en résulte que tous les nœuds du réseau réciproque des cristaux γ ainsi orientés sont situés sur les rangées 111 du réseau réciproque δ, tout au moins pour les nœuds les plus proches du centre, car, dans les ordres élevés, la légère différence de maille se fait sentir. Nous avons vérifié que les taches de diffraction observées après le revenu à haute température coïncident avec les nœuds du réseau réciproque des cristaux γ orientés comme l'ont indiqué Mehl et Barrett.

Les diagrammes de diffusion indiquent le processus de l'édification de la phase γ. L'ensemble des zones de diffusion le long des rangées 111 constitue la figure de diffraction de quatre réseaux plans identiques aux plans (111) γ. Donc, pour le cristal ayant subi un revenu, l'intensité diffractée par les plans 111 successifs ne se détruit pas complètement par interférence. Cela peut provenir soit d'un pouvoir diffusant inégal des plans, soit d'un décalage irrégulier de ces plans, comme l'ont remarqué Barrett et Geisler [12]. Or, les diagrammes de diffusion au centre ont montré que les atomes d'argent ne se rassemblent pas en plans, et dans le paragraphe précédent, nous avons été amenés à penser au contraire que tous les plans 111 des noyaux étaient également chargés en atomes d'argent. C'est donc un décalage des plans 111 successifs qui doit se produire. Comme l'intensité diffusée le long de l'axe 111 est particulièrement faible, ce qui revient à dire que les rayons réfléchis par les plans 111 sont peu perturbés par le mouvement de ces plans, les plans 111 doivent glisser les uns sur les autres, sans que leur intervalle varie sensiblement : ce sont précisément de tels glissements qui permettent de passer du réseau δ au réseau γ. Au début du revenu, ces glissements ne se produisent que sur de petites portions de plans isolés, et par la suite, sur de plus grandes surfaces de plans voisins. Il se forme des successions de quelques plans ayant la disposition γ, intercalés dans d'autres ayant la disposition δ, d'où l'apparition du renforcement d'intensité dans les directions où les ondes diffractées par les plans en position γ sont en phase, c'est-à-dire aux nœuds du réseau réciproque γ. Mais, comme ces plans ordonnés sont peu nombreux, l'intensité diffusée garde une valeur notable le long de la rangée 111 au voisinage de ces points, comme au voisinage des nœuds du réseau δ. Progressivement, les plaques de cristaux γ augmentent d'épaisseur ; les taches de diffraction du réseau γ s'intensifient et se précisent; finalement, toute diffusion anormale disparaît.

Les taches de surstructure qui avaient apparu pendant le revenu à 100°, disparaissent quand se forme la phase γ. En effet, le décalage des plans 111 disloque les rangées parallèles à (100) δ. Si, après chauffage de l'alliage à 160° pendant un temps assez court, on porte à nouveau le cristal à 100°, les taches de surstructure réapparaissent; la précipitation, en effet, n'était pas achevée malgré la présence de quelques noyaux de phase γ et, dans d'autres régions du cristal, le rassemblement des atomes d'argent et leur arrangement avec les atomes d'aluminium voisins se produit. Ces noyaux, à leur tour, se transformeront en phase γ à plus haute température. Il semble donc que cette formation de noyaux, où le réseau δ subsiste avec un arrangement partiellement ordonné des atomes d'argent et d'aluminium, soit une étape nécessaire : c'est quand les atomes se trouvent ainsi rassemblés en proportion et disposition convenables que le réseau de l'aluminium devient instable et que les mouvements des plans 111 s'amorcent pour la transformation en phase γ.

On peut se demander si, à l'état parfait de la phase γ, il ne subsiste pas un certain ordre entre les atomes d'argent et d'aluminium. Sur les diagrammes des alliages où la précipitation est complète, aucun indice d'ordre n'est visible, mais les conditions de l'expérience sont défavorables à cause de la faible proportion de la phase γ, de l'existence de quatre systèmes simultanés et de la diffusion due à la solution solide. D'autre part, nous n'avons pas réussi à préparer un monocristal γ; aussi nous ne pouvons répondre à cette question.

Au cours du durcissement de l'alliage, nous n'avons pas trouvé trace d'une autre espèce cristalline que la phase γ.

Les diagrammes obtenus sur les monocristaux permettent d'interpréter ceux que donnent les échantillons en petits cristaux. En général, les zones de diffusion anormales sont trop faibles pour y être perceptibles, mais, si un cristallite est orienté de façon qu'une tache du réseau γ et la

tache voisine du réseau δ soient en même temps sur la sphère de réflexion, on aperçoit sur le diagramme, la traînée sur l'axe 111 qui joint les deux taches : d'où l'apparence des taches du précipité rattachées par une traînée de diffusion à une tache de la solution solide. Quand l'échantillon est microcristallisé, l'ensemble de ces trainées forme une bande floue bordant les raies de la solution solide; de cette bande émergent de plus en plus nettement, à mesure que le revenu se prolonge, les raies de la phase précipitée. Nous avons rencontré ces deux faits dans l'étude des diagrammes des alliages aluminium-magnésium dont nous n'avions pas étudié de cristaux uniques.

En résumé, les diverses phases de la précipitation sont les suivantes : il y a d'abord rassemblement des atomes d'argent en noyaux où ils s'ordonnent partiellement avec des atomes d'aluminium, puis transformation du réseau cubique à faces centrées en réseau hexagonal compact. Cette transformation se fait par un mouvement simple des plans atomiques et la formation de la phase γ est absolument continue. Elle prend progressivement une structure de plus en plus parfaite, la trasformation s'opérant simultanément dans une zone relativement étendue.

D. **Comparaison de la précipitation des alliages aluminium-cuivre et aluminium-argent.** Dans les deux cas, le microscope révèle une même structure de précipité en forme de plaques orientées (structure de Widmanstätten) et comme on avait trouvé d'abord dans les alliages Al-Cu des rassemblements d'atomes en plans, on pouvait se demander si ce fait n'était pas général dans l'édification de structures de Widmanstätten. L'étude des alliages aluminium-argent a montré qu'il n'en était rien. Le fait commun aux deux systèmes, c'est que la première forme cristalline du précipité résulte *d'une transformation du réseau de la solution solide dans un domaine qui est étendu parallèlement à un plan du réseau* (100 dans un cas, 111 dans l'autre) *et peu épais*. C'est à partir de ces premiers cristaux que se développent les plaques visibles au microscope. Cette transformation de réseau s'opère dans une région où d'abord, la solution solide s'est enrichie en atomes dissous et ensuite où il s'est établi un certain ordre entre les deux sortes d'atomes. Dans le cas du cuivre, c'est la formation de plans d'atomes de cuivre et une alternance régulière entre ceux-ci et des plans d'atomes d'aluminium. Dans le cas de l'argent, la transformation aboutit tout de suite à une forme stable, qui subsiste même quand elle n'a plus le soutien du réseau de la solution solide. Cela peut tenir aux encombrements très voisins de deux sortes d'atomes; au contraire, dans le cas du cuivre, la phase précipitée, quand le revenu se poursuit, se transforme en une forme plus différentiée et plus stable.

IV. — Conclusion.

Les phénomènes de diffraction des rayons X permettent donc non seulement d'établir la structure des cristaux parfaits, mais aussi d'étudier certaines irrégularités dans les cristaux réels. En particulier, nous avons montré l'utilité de la diffraction aux très petits angles pour déceler toute hétérogénéité, et nous avons rencontré un effet de diffusion résultant d'un ordre imparfait des atomes d'une solution solide : les rayons X constituent un nouveau mode d'étude de la transformation ordre-désordre et pourront probablement donner une évaluation quantitative du « degré d'ordre à petite distance ».

Les résultats obtenus sur la formation des cristaux et la dynamique des atomes au sein des réseaux, ont deux applications : ces données permettront d'étudier les forces qui agissent entre atomes métalliques et, par là, d'expliquer la formation des arrangements cristallins réels. Jusqu'à présent, on ne peut que constater sans donner d'explications, que tel arrangement se produit plutôt qu'un autre. On ne peut dire pourquoi, par exemple, les atomes de cuivre ont tendance à se grouper en plans tandis que ceux d'argent forment avec les atomes d'aluminium des rangées régulières de deux atomes d'argent et un d'aluminium.

D'autre part, au cours du revenu, les propriétés mécaniques du métal se modifient beaucoup. Donc la connaissance détaillée de la structure d'un cristal « durci » est un fait expérimental important pour l'étude théorique de la relation entre les propriétés mécaniques et la structure du métal.

Ce travail a été exécuté au Laboratoire d'Essais du Conservatoire national des Arts et Métiers : je suis heureux de remercier le directeur, M. Boutry, de l'intérêt qu'il a porté à mon travail et mes collègues qui m'ont à maintes reprises fait profiter de leur concours. Enfin, je remercie mon maître, M. Ch. Mauguin, qui a bien voulu revoir le manuscrit.

Manuscrit reçu le 11 mai 1942.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] GUINIER, *C. R. Acad. Sc.*, 1938, **226**, p. 1641; *An. de Phys.*, 1939, **12**, p. 161-236.
[2] PRESTON, *Proc. Phys. Soc.*, 1938, **167**, p. 526.
[3] EWALD, *Proc. Phys. Soc.*, 1940, **52**, p. 167.
[4] LAVAL, *Bull. Soc. franc. Minéralogie*, 1939, **62**, p. 137.
[5] OLMER, *Diplôme d'études supérieures*, Paris, 1942.
[6] LAUE, *An. der Phys.*, **56**, p. 497.
[7] WASSERMANN et WEERTS, *Metallwirtschaft*, 1935, **14**, p. 605.
[8] BRADLEY et JONES, *Journ. Inst. Metals*, 1933, **51**, p. 131.
[9] LACOMBE et CHAUDRON, *Bul. Soc. chim. franc.*, 1940, **7**, p. 361.
[10] MEHL et BARRETT, *An. Inst. of Mining and Metallurgical Engineers Techn.*, publ. n° **353**, 1930.
[11] L. GUILLET et L. GUILLET fils, *C. R. Acad. Sci.*, 1939, **209**, p. 79.
[12] BARRETT et GEISLER, *Journ. of Applied Physics*, 1940, **11**, p. 733.
[13] GUINIER, *Nature*, 1938, **142**, p. 569.
[14] CALVET, JACQUET et GUINIER, *Journ. Inst. Metals*, 1939, **65**, p. 121.